

大気 PIXE 法によるエンジンオイル中元素の定量化

齊藤勝美¹、世良耕一郎²、伏見暁洋³、藤谷雄二³、田邊 潔³

¹ エヌエス環境(株)中央技術研究所
020-0122 岩手県盛岡市みたけ 4-3-33

² 岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留が森 348-58

³ 国立環境研究所
305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2

1 はじめに

自動車排ガス粒子中の元素、特にナノ粒子はエンジンオイルに含まれる元素の影響を受けており、また大気粒子の核になっているとされている。こうしたことから、エンジンオイルの元素組成を把握することは、大気粒子の形成を紐解くキーとなり、沿道大気研究の重要な事項の一つとなっている。

エンジンオイルは高温・低温にしても状態の変化はなく、化学的処理は非常にしにくい。エンジンオイルの元素分析は、1000°C 以上の高温でエンジンオイルを灰化させ、これを酸処理して AAS、ICP-MS などを用いて行われている¹⁻⁴⁾。しかしながら、この方法では、煩雑な前処理を伴うばかりか、灰化の過程で元素を消失してしまう危険性がある。PIXE 法の場合は、煩雑な前処理をせずに多元素を同時に分析することのできる手法であるが、エンジンオイルは高温・低温でも液状のため、真空 PIXE 法の照射試料を作成することはできない。エンジンオイルの含有元素を直接、しかも高感度で分析できる手法は、大気 PIXE 法しかみあたらない。大気 PIXE 法を用いてエンジンオイルの元素分析は試みられているが、定量化までには至っていない⁵⁾。

そこで、大気 PIXE 法によるエンジンオイル中元素の定量化を目指して、オイルベースの混合元素標準液にオイルベースの Sc、Y、In を内標準として添加し、内標準法に最適な内標準元素の選定と、定量精度を検討したので報告する。

2 方法

大気 PIXE 法によるエンジンオイル中元素の定量化検討には、Conostan 製のオイルベース 12 元素混合標準液 (Na、Mg、Al、Si、Ti、Cr、Fe、Ni、Cu、Ag、Sn、Pb) を用いた。使用した混合標準液は、10ppm、50ppm、100ppm、500ppm の 4 種類である。また、検討した内標準液は、Conostan 製オイルベースの Sc 2000ppm、Y 1000ppm、In 1000ppm である。

エンジンオイル分析に最適な内標準元素の検討は、Sc、Y、In それぞれについて、50ppm の混合元素標準液に内標準元素の濃度が 50ppm、100ppm になるように添加し、内標準法による混合元素標準液の

元素定量値をもとに行った。定量精度の検討は、Sc と Y を内標準元素として 100ppm になるように添加した 10ppm、50ppm、100ppm 及び 500ppm の混合元素標準液の元素定量値をもとに行った。

大気 PIXE 分析の照射試料は、バックリングフィルムを貼り付けたターゲットフレームに内標準元素を添加した混合元素標準液を 50 μ L 滴下して作成した。大気 PIXE の分析は(社)日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター (NMCC) で行い、照射時間は 10 分とした。Fig.1 に、大気 PIXE の分析の様子を示した。



Fig. 1 In-air PIXE analysis system in NMCC.

3 結果と考察

50ppm の混合元素標準液に Sc、Y、In を添加して行った内標準元素の検討では、In は 100ppm でもピークカウントが少なく定量値に大きな誤差を与えることがわかった。Sc と Y は 50ppm よりも 100ppm の方が安定したピークカウントが得られ、定量値は元素標準液濃度に近かった。

10ppm、50ppm、100ppm 及び 500ppm の混合元素標準液に Sc、Y を 100ppm になるように加えて測定した結果、Sc を内標準とした場合には Ti 以降の元素定量値に元素標準液濃度との隔たりがみられた。Y を内標準とした場合には、Mg、Al、S など軽元素の元素定量値に元素標準液濃度との隔たりがみられた。したがって、軽元素の定量には Sc を内標準に、Ar より高質量元素には Y を内標準に用いることによって、軽元素から高質量元素までの定量精度が得られると考えられる。

Table 1 に、Sc を内標準元素とした軽元素の定量精度と Y を内標準とした Ar より高質量元素の定量精度を示す。Table 1 に示したように、軽元素の定量下限値は 50ppm、Ar より高質量元素の定量下限値は 10ppm とすることができる。

Table 1 Experimental result of the quantitative analysis accuracy.

軽元素 (内標準元素 Sc)	混合標準液濃度に対する測定値の誤差は、50ppmで $\pm 20\sim 30\%$ 、100ppm以上では $\pm 20\%$ 以下であった。したがって、50ppm以上であれば定量値とすることができ、100ppm以上では十分な定量精度が確保される。
Arより高質量元素 (内標準元素 Y)	混合標準液濃度に対する測定値の誤差は、10ppmで $\pm 10\sim 40\%$ 、50ppm以上では $\pm 10\%$ 以下であった。したがって、10ppm以上であれば定量値とすることができ、50ppm以上では十分な定量精度が確保される。

参考文献

- 1) M.M. Barbooti, N.S. Zaki, S.S. Baha-Uddin and E.B. Hassan, "Use of silica gel in the preparation of used lubricating oil samples for the determination of wear metals by flame atomic absorption spectrometry", *ANALYST*, **115**, 1059-1061 (1990).
- 2) J. Zięba-Palus and P. Kościelniak, "An analysis of the similarity of motor oils on the basis of their elemental composition", *Forensic Science International*, **112**, 81-90 (2000).
- 3) D. Bódizs and S. Seif El-Nasr, "Trace element analysis of motor oil by reactor neutron activation analysis", *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **136**, 231-237 (1989).
- 4) Ya-Wen Liu, A.R. Harding and D.E. Leyden, "Determination of wear metals in oil using energy dispersive X-ray spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, **180**, 349-355 (1986).
- 5) K. Saitoh et al., "Development of sample preparation method for engine lubricating oil analysis using in-air PIXE", *Int. J. PIXE*, **18**, 47-52 (2008).

Engine lubricating oil analysis using in-air PIXE

Katsumi Saitoh¹, Koichiro Sera², Akihiro Fushimi³, Yuji Fujitani³ and Kiyoshi Tanabe³

¹Center Laboratory of Technology, NS Environmental Science Consultant Corporation,
4-3-33 Mitake, Morioka 020-0122, Japan

²Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa 020-0173, Japan

³National Institute for Environmental Studies,
16-2 Onogawa, Tsukuba 305-8506, Japan

Abstract

Elemental particles contained in automobile exhaust particles stem from the elements in the automobile engine lubricating oil, and may become a nucleus of atmospheric particles. Therefore, investigation of elements in automobile engine lubricating oil became our major consideration relating to chemical speciation of particles in the atmosphere. Detection of elements in automobile engine lubricating oil is one of the challenging subjects in environmental research. Consequently, we tried to elemental quantitative analysis by in-air PIXE for an engine lubricating oil. Experimental result, the determination limit by the analysis method is 50 ppm for light elements (internal standard: Sc 100 ppm). For mass number elements larger than Ar (internal standard: Y100 ppm), the determination limit is 10 ppm. Thus, the problem for the quantitative analysis was able to be clarified.